
12/9/2 (Item 1 from file: 347) DIALOG(R)File 347:JAPIO (c) 2007 JPO & JAPIO. All rts. reserv.
06350940 LITHIUM COBALTATE, ITS PRODUCTION AND LITHIUM CELL USING THAT

Pub. No.: 11-292547 [JP 11292547 A]

Published: October 26, 1999 (19991026)

Inventor: MASUDA MINORU

OGASAWARA MAKOTO

KAWAMURA TOSHIHIKO

SUZUKI MITSUO

MORIYAMA NARIAKI

Applicant: ISHIHARA SANGYO KAISHA LTD

Application No.: 10-120119 [JP 98120119]

Filed: April 13, 1998 (19980413)

International Class: C01G-051/00; H01M-004/02; H01M-004/58; H01M-010/40

ABSTRACT

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide lithium cobaltate having large particle volume and large particle size with little sintering.

SOLUTION: A bivalent cobalt compd. is reacted with an alkali hydroxide and an ammonium compd. showing alkalinity in a water-based medium to produce cobalt hydroxide, and then the obtd. cobalt hydroxide is mixed with a lithium compd. and calcined. Or, a bivalent cobalt compd. is reacted with an alkali hydroxide and an ammonium compd. showing alkalinity in a water-based medium to produce cobalt hydroxide, and then the obtd. cobalt hydroxide is calcined to obtain tricobalt tetroxide, and then the obtd. tricobalt tetroxide is mixed with a lithium compd. and then calcined. A lithium cell using the obtd. lithium cobaltate as a positive pole active material has high initial discharge capacity and excellent cycle characteristics of average charge and discharge efficiency and discharge capacity.

COPYRIGHT: (C)1999,JPO

JAPIO (Dialog® File 347): (c) 2007 JPO & JAPIO. All rights reserved.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-292547

(43) 公開日 平成11年(1999)10月26日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	F I	
C 0 1 G 51/00		C 0 1 G 51/00	A
H 0 1 M 4/02		H 0 1 M 4/02	C
4/58		4/58	
10/40		10/40	Z

審査請求 未請求 請求項の数10 F D (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願平10-120119	(71) 出願人	000000354 石原産業株式会社 大阪府大阪市西区江戸堀一丁目3番15号
(22) 出願日	平成10年(1998)4月13日	(72) 発明者	増田 實 三重県四日市市石原町1番地 石原産業株式会社四日市事業所内
		(72) 発明者	小笠原 誠 三重県四日市市石原町1番地 石原産業株式会社四日市事業所内
		(72) 発明者	河村 俊彦 三重県四日市市石原町1番地 石原産業株式会社四日市事業所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 コバルト酸リチウムおよびその製造方法ならびにそれを用いてなるリチウム電池

(57) 【要約】

【課題】 粒子体積が大きく大粒径であり、しかも、焼結の少ないコバルト酸リチウムを提供すること。

【解決手段】 水系媒液中において、二価コバルト化合物、水酸化アルカリ、アルカリ性を呈するアンモニウム化合物とを反応させて水酸化コバルトを得、次いで、得られた水酸化コバルトとリチウム化合物とを混合した後焼成する。あるいは、水系媒液中において、二価コバルト化合物、水酸化アルカリ、アルカリ性を呈するアンモニウム化合物とを反応させて水酸化コバルトを得、次いで、得られた水酸化コバルトを焼成して四酸化三コバルトを得、次いで、得られた四酸化三コバルトとリチウム化合物とを混合した後焼成する。

【効果】 本発明のコバルト酸リチウムを正極活物質に用いたリチウム電池は、初期放電容量が高く、しかも、平均充放電効率、放電容量のサイクル特性にも優れたものである。

図面代用写真



【特許請求の範囲】

【請求項1】底面の平均粒子径が $1\sim 30\mu\text{m}$ 、かつ平均粒子高さが $0.2\sim 10\mu\text{m}$ であり、粒子形状が六角柱状であることを特徴とするコバルト酸リチウム。

【請求項2】水系媒液中において、二価コバルト化合物、水酸化アルカリ、アルカリ性を呈するアンモニウム化合物とを反応させて水酸化コバルトを得、次いで、得られた水酸化コバルトとリチウム化合物とを混合した後焼成することを特徴とするコバルト酸リチウムの製造方法。

【請求項3】水系媒液中において、二価コバルト化合物、水酸化アルカリ、アルカリ性を呈するアンモニウム化合物とを反応させて水酸化コバルトを得、次いで、得られた水酸化コバルトを焼成して四酸化三コバルトを得、次いで、得られた四酸化三コバルトとリチウム化合物とを混合した後焼成することを特徴とするコバルト酸リチウムの製造方法。

【請求項4】二価コバルト化合物、水酸化アルカリおよびアルカリ性を呈するアンモニウム化合物を水系媒液中に同時期に添加して反応させて水酸化コバルトを得ることを特徴とする請求項2または3に記載のコバルト酸リチウムの製造方法。

【請求項5】二価コバルト化合物を含有した水系媒液中に、水酸化アルカリおよびアルカリ性を呈するアンモニウム化合物を同時期に添加して反応させて水酸化コバルトを得ることを特徴とする請求項2または3に記載のコバルト酸リチウムの製造方法。

【請求項6】アルカリ性を呈するアンモニウム化合物を含有した水系媒液中に、二価コバルト化合物および水酸化アルカリを同時期に添加して反応させて水酸化コバルトを得ることを特徴とする請求項2または3に記載のコバルト酸リチウムの製造方法。

【請求項7】二価コバルト化合物、水酸化アルカリおよびアルカリ性を呈するアンモニウム化合物を水系媒液中に添加して、反応生成物を得、次いで、得られた反応生成物と水酸化アルカリとを反応させて水酸化コバルトを得ることを特徴とする請求項2または3に記載のコバルト酸リチウムの製造方法。

【請求項8】水系媒液中において、二価コバルト化合物とアルカリ性を呈するアンモニウム化合物とを反応させ、次いで、得られた反応生成物と水酸化アルカリとを反応させて水酸化コバルトを得ることを特徴とする請求項2または3に記載のコバルト酸リチウムの製造方法。

【請求項9】請求項1に記載のコバルト酸リチウムからなることを特徴とするリチウム電池用正極。

【請求項10】請求項9に記載の正極を用いてなることを特徴とするリチウム電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、リチウム二次電池

の正極活物質として有用なコバルト酸リチウムおよびその製造方法ならびにそれを用いてなるリチウム電池に関する。

【0002】

【従来の技術】近年のパーソナルコンピュータ、携帯電話などの小型電子機器の急速な拡大とともに、リチウム二次電池の需要が急激に伸びており、その正極活物質としてコバルト酸リチウムが主に用いられている。一般に、コバルト酸リチウムをリチウム二次電池の正極活物質として用いる場合、コバルト酸リチウムの粒径が、微細になるほど高電流密度での充放電特性が良好になるが、安定性が悪化する傾向もあるので、実際にはこれらの特性のバランスと電池の用途や構成に応じて、種々の粒径のものが用いられている。しかしながら、いずれの粒径においても、コバルト酸リチウムの粒子は単一結晶で単分散の状態に近い方が望ましいとされている。このようなコバルト酸リチウムは、水酸化コバルト、四酸化三コバルトや炭酸コバルトなどのコバルト化合物の粉末と、炭酸リチウムや水酸化リチウムなどのリチウム化合物の粉末とを乾式で混合した後、 $600\sim 1100^{\circ}\text{C}$ 程度の温度で焼成し、次いで、粉碎するという工程を経て工業的に製造されている。これら製造工程の諸条件により、得られるコバルト酸リチウムの特性が影響を受けることは勿論のことであるが、コバルト原料として用いられる水酸化コバルト、酸化コバルトの粒子性状もコバルト酸リチウムの特性に大きな影響を与えている。

【0003】コバルト酸リチウムを製造する際のコバルト原料として用いられる水酸化コバルト、酸化コバルトを製造する方法としては以下の方法が知られている。二価のコバルト塩水溶液または二価のコバルト複塩スラリーに当量以上の水酸化アルカリを反応させて水酸化コバルトの沈殿を得る方法、得られた水酸化コバルトを水洗、乾燥後、 $300\sim 900^{\circ}\text{C}$ の温度で焼成して四酸化三コバルトを得る方法が提案されている（特公昭58-25052号公報）。また、特開平9-22692号公報には、定方向径が $0.1\sim 10\mu\text{m}$ で板状形状を有する水酸化コバルトを得、次いで、 $200\sim 700^{\circ}\text{C}$ の温度で焼成する方法が記載されている。さらに、特開昭61-91018号公報や特開平8-96809号公報には、コバルトの炭酸塩を経由して四酸化三コバルトを製造する方法も記載されている。

【0004】そして、前記の方法で得られた水酸化コバルト、酸化コバルトをコバルト原料とし、これらに炭酸リチウムや水酸化リチウムなどのリチウム化合物の粉末とを乾式で混合した後、 $600\sim 1100^{\circ}\text{C}$ 程度の温度で焼成して、コバルト酸リチウムを得ている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】前記の従来技術で得られるコバルト酸リチウムは、 $0.5\mu\text{m}$ 以下の微細な粒子であったり、あるいは、底面方向の粒子径は大きいも

の、端面方向の厚みが0.2 μm 未満のものが多く、体積の小さい粒子しか得られないという問題がある。従来技術で得られる水酸化コバルト、四酸化三コバルトを原料として粒子の大きいコバルト酸リチウムを得ようとする場合、焼成工程において高い温度での焼成によって粒子の成長を行わなければならない、この際、粒子同士が強く固着したり、あるいは、粒子同士が焼結するという問題がある。さらに、このような粒子同士が固着、あるいは、焼結した粒子を単分散の状態に近づけるためには粉砕の程度を強化しなければならない、この際に強い機械力がかかったコバルト酸リチウムは、その特性が悪化するという問題がある。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、粒子体積が大きく大粒径であり、しかも、焼結の少ないコバルト酸リチウムを開発するために、その原料である水酸化コバルト、四酸化三コバルトの改良について鋭意研究を重ねた結果、底面の平均粒子径が1~30 μm 、かつ平均粒子高さが0.2~10 μm であり、粒子形状が六角柱状である、粒子体積が大きく大粒径のコバルト酸リチウムが得られること、また、水系媒液中において、二価コバルト化合物、水酸化アルカリ、アルカリ性を呈するアンモニウム化合物とを反応させて水酸化コバルトを得、次いで、得られた水酸化コバルトとリチウム化合物とを混合した後焼成したり、あるいは、水系媒液中において、二価コバルト化合物、水酸化アルカリ、アルカリ性を呈するアンモニウム化合物とを反応させて水酸化コバルトを得、次いで、得られた水酸化コバルトを焼成して四酸化三コバルトを得、次いで、得られた四酸化三コバルトとリチウム化合物とを混合した後焼成したりすることにより、上記のコバルト酸リチウムが得られること、さらに、このようなコバルト酸リチウムがリチウム電池の正極活物質として好適であることなどを見出し、本発明を完成した。

【0007】すなわち、本発明は、粒子体積が大きく大粒径のコバルト酸リチウムおよびその製造方法、ならびにそれらを用いてなるリチウム電池を提供することにある。

【0008】

【発明の実施の形態】本発明は、底面の平均粒子径が1~30 μm 、かつ平均粒子高さが0.2~10 μm であり、粒子形状が六角柱状であることを特徴とするコバルト酸リチウムである。本発明において六角柱形状とは、大部分の粒子の底面が六角形の形状を有しているものをいい、一部底面が六角形以外の形状を有しているものが含まれていても差し支えない。本発明において底面の平均粒子径（粒子の六角形底面の最長対角線の長さの平均値）は1~30 μm であり、好ましくは1.5~30 μm 、より好ましくは2~20 μm である。さらに、平均粒子高さ（粒子の端面方向の厚みの平均値）は0.2~

10 μm であり、好ましくは0.3~10 μm 、より好ましくは0.5~10 μm である。底面の平均粒子径および平均粒子高さが上記範囲より小さいと、これを電極として用いたリチウム電池の安定性が悪くなるため好ましくない。また、コバルト酸リチウムの粒子体積と比表面積とは、粒子間焼結がなければ、粒子体積が大きいほど比表面積が小さくなるという相関関係がある。しかしながら、粒子間焼結があれば、粒子体積と比表面積との相関関係には、粒子間焼結の程度が大きいほど比表面積が小さくなるという因子が付加されることになる。その結果、同程度の比表面積を有するコバルト酸リチウムでも、粒子間焼結のない場合の方が、粒子間焼結のある場合に比べ、粒子体積が大きくなる。本発明のコバルト酸リチウムは粒子間焼結の少ないものであり、粒子間焼結の多いものに比べ、同程度の比表面積を有していても、個々の粒子の体積は大きいものである。

【0009】次に、本発明はコバルト酸リチウムの製造方法であって、1)水系媒液中において、二価コバルト化合物、水酸化アルカリ、アルカリ性を呈するアンモニウム化合物とを反応させて水酸化コバルトを得、次いで、得られた水酸化コバルトとリチウム化合物とを混合した後焼成することを特徴とするコバルト酸リチウムの製造方法、さらには、2)水系媒液中において、二価コバルト化合物、水酸化アルカリ、アルカリ性を呈するアンモニウム化合物とを反応させて水酸化コバルトを得、次いで、得られた水酸化コバルトを焼成して四酸化三コバルトを得、次いで、得られた四酸化三コバルトとリチウム化合物とを混合した後焼成することを特徴とするコバルト酸リチウムの製造方法である。このような方法により、粒子体積が大きく大粒径のコバルト酸リチウムが生成される機構についてははっきりとはしないが、以下のように推定される。まず、コバルト化合物とアルカリ性を呈するアンモニウム化合物とが反応し中間物質としてアンモニアを含有する錯化合物が生成しているものと考えられる。この化合物は、最終的には、少なくとも水酸化アルカリを含むアルカリにより水酸化コバルトへ転換されるが、この転換反応が、非常に緩やかに進行するために粒子の成長反応が優勢となる条件を取りやすいためと考えられる。このようにして得られた、粒子体積が大きく大粒径の水酸化コバルトを焼成することにより、水酸化コバルトの粒子形状を保った状態で四酸化三コバルトへ転換すると考えられる。さらに、粒子体積が大きく大粒径の水酸化コバルト、四酸化三コバルトとリチウム化合物とを混合した後焼成することにより水酸化コバルト、四酸化三コバルトの粒子形状を保った状態でコバルト酸リチウムへ転換すると考えられる。

【0010】本発明の製造方法に使用する二価コバルト化合物としては、硫酸コバルト、塩化コバルト、硝酸コバルトなどを用いることができる。

【0011】また、水酸化アルカリとしては水酸化ナト

リウム、水酸化カリウムなどを用いることができる。水酸化アルカリの量は、二価コバルト化合物に対して0.5～1.5当量、好ましくは0.7～1.3当量、より好ましくは0.8～1.2当量である。水酸化アルカリの量が上記範囲より少ないと、アンモニア含有錯化合物が水酸化コバルトへ転換しなかったり、あるいは非常に長時間を要したりして好ましくない。また、上記範囲より多いと、アンモニア含有錯化合物から水酸化コバルトへの転換が速すぎて微粒子が発生したり、大きい粒子を生成してもその形状が薄い板状の粒子であったりして好ましくない。

【0012】さらに、アルカリ性を呈するアンモニウム化合物とは、水系媒液中に存在させた際アルカリ性を示すアンモニウム化合物のことであり、アンモニアガス、アンモニア水、炭酸アンモニウムなどを用いることができる。硫酸アンモニウム、塩化アンモニウム、硝酸アンモニウムなどの中性あるいは酸性を呈するアンモニウム化合物では、アンモニア含有錯化合物が生成しにくいため好ましくない。アンモニウム化合物の量は、二価コバルト化合物に対して0.5～1.5当量、好ましくは0.6～1.2当量、より好ましくは0.7～1.1当量である。アンモニウム化合物の量が上記範囲より少ないと、中間生成物であるアンモニア含有錯化合物のアンモニア含有量が少なくなるので水酸化コバルトへの転換反応が速くなり、微粒子が発生しやすくなり好ましくない。また、上記範囲より多いと、反応系内のアンモニア量が多くなるために水酸化コバルトへの転換反応が遅くなり好ましくない。

【0013】反応温度は、0～80℃、好ましくは5～60℃、より好ましくは10～40℃の温度で行うのがよい。反応温度が高いと、底面方向の粒子径が大きくなるなどの形状面への影響、成長速度を速くできるなど製造面への影響があるが、上記範囲より高いと、粒子の厚みが薄くなり、体積の大きい粒子が生成しなくなるので好ましくない。また、上記範囲より低くしても、0℃付近で反応した場合の生成物と形状的には殆ど差がなく、成長により長時間を要するなど工業的に不利であるために好ましくない。

【0014】この反応では、二価コバルト化合物の水系媒体中での酸化を防ぐために、窒素などの不活性ガス雰囲気で行うことが望ましい。反応の途中で二価のコバルト化合物が生成されると、二価のコバルト化合物である水酸化コバルトには転換しないので、最終的には二価の水酸化コバルトと三価のコバルト化合物との混合物が得られるため好ましくない。

【0015】二価コバルト化合物、水酸化アルカリおよびアルカリ性を呈するアンモニウム化合物とを水系媒液中で反応させるには、具体的には、①二価コバルト化合物、水酸化アルカリおよびアルカリ性を呈するアンモニウム化合物を水系媒液中に同時期に添加して反応させる

方法、②二価コバルト化合物を含有した水系媒液中に、水酸化アルカリおよびアルカリ性を呈するアンモニウム化合物を同時期に添加して反応させる方法、③アルカリ性を呈するアンモニウム化合物を含有した水系媒液中に、二価コバルト化合物および水酸化アルカリを同時期に添加して反応させる方法、④二価コバルト化合物、水酸化アルカリおよびアルカリ性を呈するアンモニウム化合物を水系媒液中に添加して、反応生成物を得、次いで、得られた反応生成物と水酸化アルカリとを反応させる方法、⑤水系媒液中において、二価コバルト化合物とアルカリ性を呈するアンモニウム化合物とを反応させ、次いで、得られた反応生成物と水酸化アルカリとを反応させる方法などにより行うことができる。

【0016】上記①～⑤の方法において、二価コバルト化合物、水酸化アルカリ、アルカリ性を呈するアンモニウム化合物の添加時間は適宜設定できるが、通常10分～24時間、好ましくは30分～20時間、より好ましくは1時間～15時間で行うのがよい。上記範囲の時間で添加することにより、微粒子の発生を防ぎ、粒子成長の優勢な条件で水酸化コバルトを得ることができるため好ましい。添加時間が上記範囲より短いと微粒子の発生が著しくなるため好ましくない。また、添加時間を長くすれば粒子は大きくなるものの、上記範囲より長いと反応時間が長くなるだけで、粒子を大きくする効果は余り認められず、工業的に不利となるので好ましくない。また、二価コバルト化合物、水酸化アルカリ、アルカリ性を呈するアンモニウム化合物の二種類または三種類を同時期に添加するとは、二価コバルト化合物、水酸化アルカリ、アルカリ性を呈するアンモニウム化合物が反応する反応時期内にそれぞれを反応系内に存在させることを意味しており、具体的には、それぞれの所定量を並行連続的に添加したり、断続的に添加したり、一種類または二種類を添加した後短時間の間に残る種類を添加したりすることである。本発明においては、アルカリ性を呈するアンモニウム化合物の所定量の少なくとも一部の存在下、あるいは、アンモニウム化合物と同時期に二価コバルト化合物と水酸化アルカリとを添加させることが好ましい。

【0017】上記①～③の方法は一次的な方法であり、①の方法は、二価コバルト化合物、水酸化アルカリおよびアルカリ性を呈するアンモニウム化合物の所定量を水系媒液中に同時期に添加して反応させる方法であり、②の方法は、二価コバルト化合物を所定量含有した水系媒液中に、水酸化アルカリおよびアルカリ性を呈するアンモニウム化合物の所定量を同時期に添加して反応させる方法であり、③の方法は、アルカリ性を呈するアンモニウム化合物を所定量含有した水系媒液中に、二価コバルト化合物および水酸化アルカリの所定量を同時期に添加して反応させる方法である。

【0018】他方、上記の④、⑤の方法は逐次的な方法

であり、④の方法では、まず、二価コバルト化合物、水酸化アルカリおよびアルカリ性を呈するアンモニウム化合物の所定量を水系媒液中に添加して（具体的な添加の方法は、上記①～③の方法に準じるのが好ましい。）、反応生成物を得、次いで、得られた反応生成物と水酸化アルカリとを反応させる方法であり、⑤の方法では、まず、水系媒液中において、二価コバルト化合物とアルカリ性を呈するアンモニウム化合物とを反応させ（具体的な反応の方法は、上記①～③の方法に準じて、二価コバルト化合物とアンモニウム化合物とを添加したり、含有させたりして反応するのが好ましい。）、次いで、得られた反応生成物と水酸化アルカリとを反応させる方法である。④、⑤の方法において、得られた反応生成物と水酸化アルカリとを反応させる方法としては、反応生成物のスラリー中に水酸化アルカリを添加したり、水酸化アルカリの水系媒液中に反応生成物を添加したり、あるいは水系媒液中に反応生成物のスラリーと水酸化アルカリとを同時期に添加したりして行うことができる。この反応においては、水酸化アルカリ中にアルカリ性を呈するアンモニウム化合物を存在させても構わない。

【0019】このようにして得られた水酸化コバルトを必要に応じて、熟成したり、濾過したり、洗浄したり、乾燥したりしてもよい。乾燥の際には、酸化しないように窒素ガスなどの不活性ガスの雰囲気で行うのが好ましい。

【0020】次いで、このようにして得られた水酸化コバルトを焼成して四酸化三コバルトを得る。この焼成は、コバルトの価数が二価の水酸化コバルトから平均価数2.67価の四酸化三コバルトへの酸化反応および脱水反応であり、酸素を必要とするので、酸化雰囲気、通常は大気中で行われる。焼成の温度は200～700℃であり、好ましくは250～600℃である。焼成の温度が上記範囲より低いと酸化反応および脱水反応が起こりにくいため好ましくない。また、上記範囲より高いと六角柱状の形状が崩れ、粒状の四酸化三コバルトが生成されるため好ましくない。

【0021】次いで、前記のようにして得られた水酸化コバルトもしくは四酸化三コバルトとリチウム化合物とを混合した後焼成することにより、本発明のコバルト酸リチウムを得る。用いるリチウム化合物としては特に制限は無いが、水酸化リチウム、炭酸リチウム、硝酸リチウム、硫酸リチウムなどを用いることができる。また、水酸化コバルトもしくは四酸化三コバルトとリチウム化合物との混合割合はCo/Li（モル比）で0.9～1.1の範囲が好ましい。水酸化コバルトもしくは四酸化三コバルトとリチウム化合物とを混合するには、通常の乾式混合あるいは湿式混合の方法を用いることができる。次に、水酸化コバルトもしくは四酸化三コバルトとリチウム化合物との混合物を焼成する焼成温度は600～1100℃の温度が好ましく、焼成雰囲気は大気中な

ど、酸化性雰囲気であれば特に制限はない。

【0022】このようにして得られたコバルト酸リチウムを必要に応じて、サンプルミルなどの粉碎機で粉碎してもよい。

【0023】次に、本発明は、前記のコバルト酸リチウムからなるリチウム電池用正極であり、さらには、その正極を用いてなるリチウム電池である。なお、本発明でいうリチウム電池とは、負極にリチウム金属を用いた一次電池、負極にリチウム金属を用いた充放電可能な二次電池、負極に炭素材料やスズ化合物などを用いた充放電可能なリチウムイオン二次電池のことをいう。

【0024】リチウム電池用正極は、コイン型電池用とする場合には、本発明のコバルト酸リチウムに、アセチレンブラックやカーボン、グラファイト粉末などの炭素系導電剤や、ポリ四フッ化エチレン樹脂やポリビニリデンフルオライドなどの結着剤を添加、混練し、ペレット成型して得ることができる。さらに、円筒型あるいは角形電池用とする場合には、本発明のコバルト酸リチウムに、これらの添加物以外にN-メチルピロリドンなどの有機溶剤も添加し、混練してペースト状とし、アルミ箔のような金属集電体上に塗布し、乾燥して得ることができる。

【0025】リチウム電池の電解液には、電気化学的に安定な、すなわち、リチウムイオン電池として作動する電位範囲より広い範囲で、酸化・還元されることのない極性有機溶媒に、リチウムイオンを溶解させたものを使用することができる。極性有機溶媒としては、プロピレンカーボネートやエチレンカーボネート、ジエチルカーボネート、ジメトキシエタン、ジエトキシエタン、テトラヒドロフラン、γ-ブチrolaktonなどやそれらの混合液を用いることができる。リチウムイオン源となる溶質には、過塩素酸リチウムや六フッ化リン酸リチウム、四フッ化ホウ素酸リチウムなどを用いることができる。また、電極間には多孔性のポリプロピレンフィルムやポリエチレンフィルムが、セパレータとして配置される。電池の種類としては、ペレット状の正極と負極の間にセパレータを置き、ポリプロピレン製のガasketのついた封口缶に圧着し、電解液を注入し、密閉したコイン型のものや、正極材料や負極材料を金属集電体上に塗布し、セパレータをはさんで巻き取り、ガasketのついた電池缶に挿入し、電解液を注入し、封入した円筒型のものなどが挙げられる。また、特に電気化学特性を測定することを目的とした三極式の電池もある。この電池は正極と負極以外に参照極も配置し、参照極に対して他の電極の電位をコントロールすることにより、各電極の電気化学的な特性を評価するものである。

【0026】コバルト酸リチウムの正極活物質としての性能については、上記の方法でリチウム電池を構成し、適当な電位範囲を定電流で充放電して、その電気容量を測定することにより評価することができる。また、充放

電を繰り返すことによる電気容量の変化から、そのサイクル特性の良否を判断することができる。

【0027】

【実施例】以下に本発明の実施例を示すが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【0028】実施例1

20℃の温度に調整した500mlの純水に、二価コバルトイオン濃度60g/lの硫酸コバルト水溶液1lと17%のアンモニア水を反応液のpHが8を保持するように3時間で並行添加しアンモニア含有錯化合物スラリーを作成し、次いで、該スラリーの温度を20℃に保ちながら、400g/lの濃度の水酸化ナトリウム水溶液を3時間で添加してpHを12に調整し、さらに、1日間熟成することにより水酸化コバルトを得た。使用したアンモニアおよび水酸化ナトリウムの量はコバルトに対して各々0.9当量、1.0当量であった。なお、これらの操作は窒素ガス雰囲気下で行った。その後、前記の水酸化コバルトを含有したスラリーを濾過し、洗浄した後、120℃の温度で乾燥して、水酸化コバルト粉末（試料a）を得た。さらに、前記の水酸化コバルト粉末（試料a）と炭酸リチウムをCo/Li比=1/1（モル比）となるように混合し、空气中900℃の温度で10時間焼成した後、サンプルミルで粉砕して、本発明のコバルト酸リチウム粉体（試料A）を得た。

【0029】実施例2

実施例1で得られた水酸化コバルト粉末（試料a）を空气中300℃の温度で焼成して、四酸化三コバルト粉末（試料b）を得た。前記の四酸化三コバルト粉末（試料b）と炭酸リチウムをCo/Li比=1/1（モル比）となるように混合し、空气中900℃の温度で10時間焼成した後、サンプルミルで粉砕して、本発明のコバルト酸リチウム粉体（試料B）を得た。

【0030】実施例3

30℃の温度に調整した700mlの5%アンモニア水に、二価コバルトイオン濃度60g/lの硫酸コバルト水溶液1lと400g/lの濃度の水酸化ナトリウム水溶液200mlを6時間で並行して添加した後、3日間熟成して、水酸化コバルトを得た。該スラリーのpHは熟成中12であった。使用したアンモニアおよび水酸化ナトリウムの量はコバルトに対して各々1.0当量、1.0当量であった。なお、これらの操作は窒素ガス雰囲気下で行った。その後、前記の水酸化コバルトを含有したスラリーを濾過し、洗浄した後、120℃の温度で乾燥して、水酸化コバルト粉末（試料c）を得た。さらに、前記の水酸化コバルト粉末（試料c）と炭酸リチウムをCo/Li比=1/1（モル比）となるように混合し、空气中900℃の温度で10時間焼成した後、サンプルミルで粉砕して、本発明のコバルト酸リチウム粉体（試料C）を得た。

【0031】実施例4

実施例3で得られた水酸化コバルト粉末（試料c）を空气中300℃の温度で焼成して、四酸化三コバルト粉末（試料d）を得た。前記の四酸化三コバルト粉末（試料d）と炭酸リチウムをCo/Li比=1/1（モル比）となるように混合し、空气中900℃の温度で10時間焼成した後、サンプルミルで粉砕して、本発明のコバルト酸リチウム粉体（試料D）を得た。

【0032】実施例5

二価コバルトイオン濃度60g/lの硫酸コバルト水溶液1lを20℃の温度に調整した後、該水溶液のpHが8になるまで17%アンモニア水溶液150mlと400g/lの濃度の水酸化ナトリウム水溶液50mlとの混合溶液を添加し、アンモニア含有錯化合物スラリーを作成し、次いで、該スラリーを20℃の温度に保ちながら、17%アンモニア水溶液50mlと400g/lの濃度の水酸化ナトリウム水溶液150mlを6時間で添加してpHを12に調整し、さらに、2日間熟成することにより水酸化コバルトを得た。使用したアンモニアおよび水酸化ナトリウムの量はコバルトに対して各々0.9当量、1.0当量であった。なお、これらの操作は窒素ガス雰囲気下で行った。その後、前記の水酸化コバルトを含有したスラリーを濾過し、洗浄した後、120℃の温度で乾燥して、水酸化コバルト粉末（試料e）を得た。さらに、前記の水酸化コバルト粉末（試料e）と炭酸リチウムをCo/Li比=1/1（モル比）となるように混合し、空气中900℃の温度で10時間焼成した後、サンプルミルで粉砕して、本発明のコバルト酸リチウム粉体（試料E）を得た。

【0033】実施例6

実施例5で得られた水酸化コバルト粉末（試料e）を空气中300℃の温度で焼成して、四酸化三コバルト粉末（試料f）を得た。前記の四酸化三コバルト粉末（試料f）と炭酸リチウムをCo/Li比=1/1（モル比）となるように混合し、空气中900℃の温度で10時間焼成した後、サンプルミルで粉砕して、本発明のコバルト酸リチウム粉体（試料F）を得た。

【0034】比較例1

20℃の温度に調整した500mlの純水に二価コバルトイオン濃度60g/lの硫酸コバルト水溶液1lと400g/lの水酸化ナトリウムを反応液のpHが12を保持するように3時間で並行添加した後、1日間熟成することにより水酸化コバルトを得た。使用した水酸化ナトリウムの量はコバルトに対して1.1当量であった。なお、これらの操作は窒素ガス雰囲気下で行った。その後、前記の水酸化コバルトを含有したスラリーを濾過し、洗浄した後、120℃の温度で乾燥して、水酸化コバルト粉末（試料g）を得た。さらに、前記の水酸化コバルト粉末（試料g）と炭酸リチウムをCo/Li比=1/1（モル比）となるように混合し、空气中900℃の温度で10時間焼成した後、サンプルミルで粉砕し

て、コバルト酸リチウム粉体（試料G）を得た。

【0035】比較例2

比較例1で得られた水酸化コバルト粉末（試料g）を空气中300℃の温度で焼成して、四酸化三コバルト粉末（試料h）を得た。前記の四酸化三コバルト粉末（試料h）と炭酸リチウムをCo/Li比=1/1（モル比）となるように混合し、空气中900℃の温度で10時間焼成した後、サンプルミルで粉碎して、本発明のコバルト酸リチウム粉体（試料H）を得た。

【0036】実施例1～6および比較例1～2で得られたコバルト酸リチウム（試料A～H）のBET法による比表面積、電子顕微鏡写真より読みとった底面の平均粒

子径、および平均粒子高さを表1に示した。また、実施例1の試料Aおよび比較例1の試料Gの電子顕微鏡写真を図1および2にそれぞれ示した。表1および図1、2より、本発明のコバルト酸リチウムは、底面の平均粒子径、平均粒子高さが大きく、粒子体積が大きいこと、さらに、底面の粒子形状が略六角形であり、粒子形状が六角柱状であることがわかった。また、本発明のコバルト酸リチウムは、粒子間焼結が少なく分散性のよいものであることがわかった。一方、比較例のコバルト酸リチウムは粒子間の焼結が著しいことがわかった。

【0037】

【表1】

例	試料	比表面積 (m^2/g)	底面の平均粒 子径 (μm)	平均粒子高さ (μm)
実施例1	A	0.88	2.9	0.74
実施例2	B	0.82	3.0	0.77
実施例3	C	1.02	2.8	0.55
実施例4	D	0.98	2.6	0.58
実施例5	E	1.40	2.3	0.40
実施例6	F	1.31	2.4	0.40
比較例1	G	1.28	0.7	0.15
比較例2	H	1.10	0.7	0.15

【0038】次に、試料A～Hを正極活物質とした場合のリチウム2次電池の充放電特性およびサイクル特性を評価した。電池は三極式のセルとし、充放電を繰り返した。電池の形態や測定条件について説明する。

【0039】上記各試料と、導電剤としてのグラファイト粉末、および結着剤としてのポリ四フッ化エチレン樹脂を重量比で3:2:1で混合し、珪藻乳鉢で練り合わせ、直径14mmの円形に成型してペレット状とした。ペレットの重量は50mgであった。これを金属チタン製のメッシュに挟み込み、150kg/cm²の圧力でプレスして正極とした。

【0040】一方、厚み0.5mmの金属リチウムを直径14mmの円形に成型し、金属ニッケル製のメッシュに挟み込んで圧着し、これを負極とした。また、厚み0.1mmの金属リチウム箔を金属ニッケルワイヤ上に、米粒大となる程度巻き付け、これを参照電極とした。非水電解液として、1Mとなる濃度で過塩素酸リチ

ウムを溶解した1,2-ジメトキシエタンとプロピレンカーボネート混合溶液（体積比で1:1に混合）を用いた。なお、電極は、正極、参照極、負極の順に配置し、その間にはセパレーターとして多孔性ポリプロピレンフィルムを置いた。

【0041】充放電サイクルの測定は、電圧範囲を4.3Vから3.5Vに、充放電電流を0.26mA（約1サイクル/日）に設定して、定電流で行った。初期放電容量、10サイクルの放電容量から算出した平均充放電効率、10サイクル目の放電容量から算出した放電容量のサイクル特性を表2に示す。容量は、正極活物質1gあたりのものである。この表から、本発明のコバルト酸リチウムを用いたリチウム電池は、初期放電容量が高く、しかも、平均充放電効率、放電容量のサイクル特性にも優れたものであることがわかった。

【0042】

【表2】

例	試料	初期放電容量 (mA h/g)	平均充放電効率 (%)	放電容量のサイクル 特性 (%)
実施例 1	A	135.67	95.1	92.0
実施例 2	B	136.43	94.0	92.2
実施例 3	C	136.01	95.5	93.1
実施例 4	D	136.78	95.0	93.1
実施例 5	E	133.91	94.3	91.5
実施例 6	F	135.25	95.8	92.4
比較例 1	G	123.16	86.0	86.4
比較例 2	H	125.45	86.7	85.8

【0043】

【発明の効果】本発明は、底面の平均粒子径が $1\sim 30\mu\text{m}$ 、かつ平均粒子高さが $0.2\sim 10\mu\text{m}$ であり、粒子形状が六角柱状であることを特徴とするコバルト酸リチウムであって、大粒径でかつ粒子間焼結の少ないコバルト酸リチウムである。このものを正極活物質として用いたリチウム電池は、優れた平均充放電効率ならびに放電容量のサイクル特性を有する。また、本発明は、水系媒液中において、二価コバルト化合物、水酸化アルカリ、アルカリ性を呈するアンモニウム化合物とを反応させて水酸化コバルトを得、次いで、得られた水酸化コバルトとリチウム化合物とを混合した後焼成することを特徴とするコバルト酸リチウムの製造方法、あるいは、水

系媒液中において、二価コバルト化合物、水酸化アルカリ、アルカリ性を呈するアンモニウム化合物とを反応させて水酸化コバルトを得、次いで、得られた水酸化コバルトを焼成して四酸化三コバルトを得、次いで、得られた四酸化三コバルトとリチウム化合物とを混合した後焼成することを特徴とするコバルト酸リチウムの製造方法であって、大粒径のコバルト酸リチウムを効率よく得ることができる方法である。

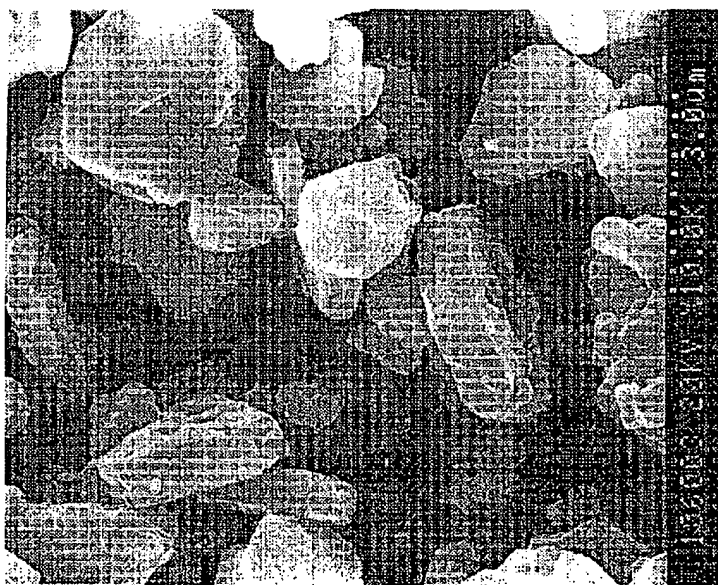
【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1で得られた試料Aの粒子構造を示す電子顕微鏡写真（倍率10000倍）である。

【図2】比較例1で得られた試料Gの粒子構造を示す電子顕微鏡写真（倍率10000倍）である。

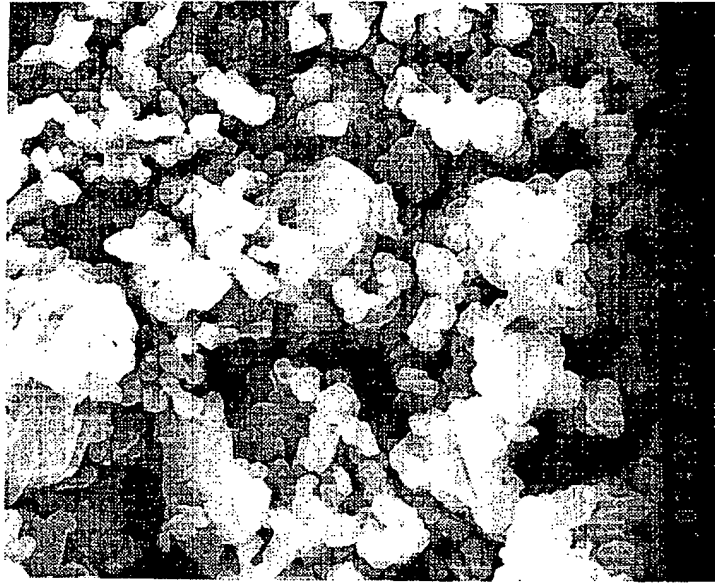
【図1】

図面代用写真



【図2】

図面代用写真



フロントページの続き

(72)発明者 鈴木 光郎
三重県四日市市石原町1番地 石原産業株
式会社四日市事業所内

(72)発明者 森山 斉昭
三重県四日市市石原町1番地 石原産業株
式会社四日市事業所内